

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Patent (JP-B) No 2591941

(24) Date of registration: 19.12.1996

(51)Int.Cl.

B41M 5/26  
G11B 7/24

(21)Application number : 61-089955

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 21.04.1986

(72)Inventor : IMATAKI HIROYUKI  
HIRAOKA MITSUO  
OGAWA YOSHIHIRO  
YOSHINO HITOSHI  
IGARASHI SACHIKO  
KATO SEIJIRO

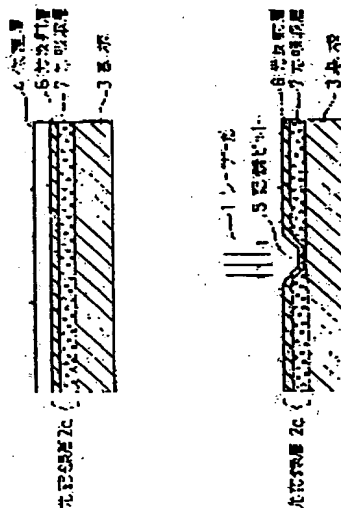
## (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To reduce the error percentage of a regeneration signal at the time of reading, by forming an optical recording medium performing recording and regeneration using laser beam by laminating an optical recording layer consisting of a beam reflecting layer and a porous beam absorbing layer to a substrate.

**CONSTITUTION:** A beam reflecting layer 6 and a porous beam absorbing layer 7 are laminated to form an optical recording layer 2a which is, in turn, provided on a substrate 3 so as to bring the beam absorbing layer 7 to a lower side and a protective layer 4 is provided as the outermost layer to form an optical recording medium.

When laser beam 1 is allowed to irradiate the optical recording medium from the side of the optical recording layer 2a to perform the writing of information, a recording pit 5 is formed to the beam irradiation part of the optical recording layer 2a. At this time, the porous voids of the beam irradiation part are reduced with the softening and melting of the porous beam absorbing layer 7 and the pit having a stable size is formed by this mechanism and an excellent regeneration signal can be imparted.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**BEST AVAILABLE COPY**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2591941号

(45) 発行日 平成 9 年 (1997) 3 月 19 日

(24) 登録日 平成 8 年 (1996) 12 月 19 日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26			B 4 1 M 5/26	V
G 1 1 B 7/24	5 0 1	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 0 1

発明の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願昭61-89955  
(22) 出願日 昭和61年(1986)4月21日  
(65) 公開番号 特開昭62-246786  
(43) 公開日 昭和62年(1987)10月27日

(73) 特許権者 999999999  
キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
(72) 発明者 今滝 寛之  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
ヤノン株式会社内  
(72) 発明者 平岡 美津穂  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
ヤノン株式会社内  
(72) 発明者 小川 善広  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
ヤノン株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 渡辺 徳廣

審査官 藤井 勲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録方法及び光記録媒体

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光反射層及び多孔質な光吸収層の積層体からなる光記録層が、該光吸収層が基板と対向するように該基板上に配置されている光記録媒体に光ビームを照射して該光吸収層の光ビーム照射部を凹状に変形せしめると共に該光吸収層の変形に沿って該光反射層を凹状に変形せしめて該光反射層に記録ビットを形成して情報の記録を行うことを特徴とする光記録方法。

【請求項2】 光反射層及び多孔質な光吸収層が積層されている光記録層が、該光吸収層が基板と対向するように該基板上に配置され、且つ該光記録層に情報が記録されている光記録媒体において、凹状に変形した光吸収層と該光吸収層の変形に沿って凹状に変形した光反射層によって形成されている記録ビットによって該情報が該光記録層に記録されていることを特徴とする光記録媒体。

10

2

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は光記録方法及び光記録媒体に関するものである。

【従来の技術】

従来、光記録媒体としては光ビーム、例えばレーザー光の照射により、ビット（孔）を生じるタイプやバブルを形成するタイプおよび相変態を起こすタイプ等が知られている。

これらの中で、ビット（孔）を形成するものは、支持体上にTe, Bi, Sn, Sb, In等の低融点金属やシアニン系、スクワリウム系、フタロシアニン系、テトラデヒドロコリン系、メチン系、ナフトキノン系、ベンゼンジチオールニッケル錯体等の染・顔料（有機色素）、及びこれら有機色素と金属との複合系の薄膜を設けて構成されてい

る。

これらの薄膜は光ビームの照射を受け、その吸収率に応じて熱エネルギーに加え、そのヒートモードによって記録ビットを形成する。

この時の記録ビットは第3図に示すように記録ビット5の周辺部がもりあがり、リム8とよばれ突起が生ずる。

このリムは光記録媒体の熔融-凝固プロセスによって生じるものであるが、そのプロセスは非常に複雑で、その形状や大きさは常に一定にはならず、読み取りの際に再送信号のエラーに結びつく欠点となっていた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、上述の如き従来の欠点を解決するもので、リムのない、常に一定の大きさや形状を示す記録ビットを形成することができる光記録方法を提供するものである。

さらに、本発明の目的は再生信号のエラー率の小さい、信頼性の高い光記録媒体を提供するものである。

〔問題点を解決するための手段〕及び〔作用〕

即ち、本発明は、光反射層及び多孔質な光吸収層の積層体からなる光記録層が、該光吸収層が基板と対向するように該基板上に配置されている光記録媒体に光ビームを照射して該光吸収層の光ビーム照射部を凹状に変形せしめると共に該吸収層の変形に沿って該光反射層を凹状に変形せしめて該光反射層に記録ビットを形成して情報の記録を行うことを特徴とする光記録方法である。

また、本発明は、光反射層及び多孔質な光吸収層が積層されている光記録層が、該光反射層が基板と対向するように該基板上に配置され、且つ該光記録層に情報が記録されている光記録媒体において、凹状に変形した光吸収層と該光吸収層の変形に沿って凹状に変形した光反射層とによって形成されている記録ビットによって該情報が該光記録層に記録されていることを特徴とする光記録媒体である。

以下、本発明の具体的構成を図面を用いて説明する。

第1図は本発明の代表的な構成例を示す断面図である。同第1図において、本発明の光記録媒体は光反射層6と多孔質な光吸収層7とを積層して光記録層2aを形成し、該光記録層2aを光吸収層7が下になる様に基板3の上に設け、最外層に保護層4を設けて光反射層6を保護してなるものである。

本発明において、基板3はガラス板、セラミックス板、アルミ板、ステンレス板等の金属板、PVC、PMMA、PCなどのプラスチック板などを使用することが出来る。基板は透明・不透明を問わず、又、その大きさも光記録媒体の支持体である機能を満足すれば特に制限は無く、光吸収層が基板を兼ねても良い。

本発明において、光記録層2aが光反射層6と、多孔質な光吸収層7からなることが本発明の特徴の一つである。

光記録層としては、光ビームの照射を受けてその光を吸収し、これを熱に変換してその熱によって記録ビットを形成する。所謂、ヒートモード記録材料であり、しかも信号の読み取りの為の反射を有していることが要求される。

本発明は、この点に鑑み第1図に示される様に光反射層6と光吸収層7をそれぞれ積層して光記録層とするもので、特に光吸収層7が多孔質であることを特徴とするものである。

本発明において、光反射層は記録情報のS/Nを規定する重要な要因で、記録前の反射強度と記録後の反射強度との比が大きいことが要求される。加えて、この光反射層からの反射信号は光記録媒体の記録・再生にとって重要なAT、AFを作動させる信号となる。

これらの点を考えると光反射層の反射率は高いほど好ましいが、記録を考えると適当な透過率も必要であり、両者の合理的な按分が必要となる。したがって、光反射層の反射率としては10～85%、好ましくは15～60%が良好である。

光反射層としては金、銀、銅などの金属の蒸着、無電解メッキやこれら金属粒子をベヒクル中に分散して塗布することによって構成される。

光反射層の膜厚は、光記録層を構成する光吸収層との関連によって決定される反射率と、その加工法、すなわち蒸着か無電解メッキ、分散媒の塗布のいずれを選択するかで決定され、その範囲は数拾Å～数m/m、好ましくは20Å～1.0m/mが望ましい。

本発明において、光吸収層は照射された光エネルギーを吸収し、熱エネルギーに変換する機能と、その熱によりそれ自身が変形して積層した反射層と記録ビットを形成する機能を併せもつものである。

光吸収層は、光記録の際の記録ビームの波長に吸収特性を持つ染・顔料などの物質、もしくはこれらの物質をベヒクル、バインダー中に分散することによって構成され、その上これらが多孔質である様に調整される。

光吸収層としてはTe, Bi, Sn, Sb, In等の低融点金属やその合金及びAu, Ag, Cuなどの金属粒子、シアニン系、スクワリウム系、フタロシアニン系、テトラヒドロコリン系、メチン系、ナフトキン系の染・顔料及びベンゼンジチオールニッケル錯体などの有機金属錯体の類、カーボンブラックやニグロシン等の黒色染・顔料などが好ましく使用出来る。

また、これらの光吸収物質を溶解もしくは分散するベヒクル、バインダーとしては、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル等のビニル系、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等のアクリル系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリスチレン系、セルローズ系、ポリカーボネート系、アイオノマー系等の樹脂及びこれらの共重合体、混合物からなる有機高分

子物質やステアリン酸、パルミチン酸、フタル酸、コハク酸などの有機カルボン酸及び固形パラフィンなどが挙げられる。

即ち、これらの物質としては400°C以下の低温、好ましくは200°C以下の低温で熔融、熱軟化などの熱変形を起こすものである。

この様な光吸収層を多孔質にする方法としては以下の手段で行うことができる。

(1) 成膜の際に、膨潤剤を作用させながらキャストイングを行う方法。

(2) 成膜の際に、アゾジカルボンアミド、ジニトロペンタメチレンテトラミン等の発泡剤を作用させる方法。

(3) 成膜の際に、2種以上の樹脂もしくは2成分以上から成る共重合体を分散剤として成膜し、その後溶剤を作用させて分散剤の少なくとも一成分以上を溶解する方法。

共重合体としては、PVA-アクリロニトリル系グラフト重合体、PVA-アクリル系グラフト重合体、アクリル酸エチル-メタクリル酸メチル共重合体などを用いることができる。

(4) 成膜の際に、ジアゾ化合物、例えばp-ジエチルアミノベンゼンクロリドやp-ジメチルアミノベンゼンジアゾニウムクロリドの塩化亜鉛複塩やアジド化合物をバインダーとし、これに光照射する方法。

(5) 溶剤キャストイングの際に、その溶剤の揮発速度を制御することによって多孔質を作る方法。

多孔質の空隙は連続であっても、独立していても良く、単位体積当りの空隙の割合、即ち空隙率は10%以上、好ましくは10~90%、特に20~80%が良好である。

光吸収層の膜厚は、数拾Å~数m/m、好ましくは700Å~1.8m/mが望ましい。

本発明において、光記録層は基板3の上に設けられるが、その場合、多孔質な光吸収層と光反射層を順次基板上に塗布あるいは蒸着して光記録層を設定しても、ドライラミネート剤等の接着層を介して光記録層を設けてもよい。

又、光記録層が、例えば銀塩感材のようにあらかじめ薄いフィルム等の上にコートされているものは、そのフィルムごと接着剤を介して基板上に設定することができる。

本発明において、保護層4は、光記録層の機械的、化学的、物理的な耐環境性を付与するもので、記録・再生光に対し透明な材料で光記録層を被覆する。

例えば、ガラス板やセラミック板、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、CR-39、ポリメチルペンテンなどのプラスチック板を必要に応じて接着層を介して光記録層上に設ける。

別な例では、上述のプラスチック材料を直接光記録層上にコートし、硬化せしめて保護層とする。この場合、

放射線硬化型の樹脂を使用することもできる。

保護層は光記録層の上に設けられるが、必ずしも密着している必要はなく、空気もしくは不活性ガスを介して設けられても良い。

保護層の外側の表面には、取扱いの上でキズやゴミの付着を防ぐ為の耐磨耗処理、硬膜処理、防汚・防染処理、帯電防止処理や耐久性向上を意図した、防湿処理、防紫外線処理、防酸素透過処理(Q<sub>2</sub>ガスバリアー処理)を必要に応じて施すことができる。

10 本発明の光記録媒体に、第2図に示すように光記録層2aの側からレーザー光1を照射し情報の書き込みを行うと、光記録層2aの光照射部には記録ビット5が形成される。この光照射により情報の書き込みが行われる際、多孔質な光吸収層7の軟化、溶融に伴い、光照射部の多孔質の空隙が減少することによって、記録ビットの形状を整形、即ちリムが生じない、サイズの安定したビットを作り、優れた再生信号を与えることができる。

さらに、本発明の光記録媒体は光記録層が高感度である為に光を熱エネルギーに変換するための高い吸収があり、また、コントラストの良い信号を検出する為の適当な反射率を持ち、さらに優れた耐久性(少なくとも10年以上の保存に耐えること)を有するものである。

#### [実施例]

以下、実施例を示し本発明をさらに具体的に説明する。

#### 実施例1

シアニン系色素;NK1414(日光感光色素(株)製)30重量部と、発泡剤としてジニトロペンタメチレンテトラミン15重量部を、20%重量%のポリビニルブチラールを含有するエタノール溶液50重量部に配合して均一に混合し、これを厚さ1.0mmのポリカーボネート基板上にバーコーターで塗布して成膜し、膜厚5μm、空隙率65%の多孔質な光吸収層を設けた。

次いで、該吸収層の上に金を真空蒸着し、膜厚50Åの光反射層を設け、多孔質な光記録層を有する光記録媒体を得た。

この光記録層に波長830nmの半導体レーザーをビーム径3μm、記録面上でのパワー3mWで書き込みを行った結果、再生パワー0.1mWで再生信号で0.80以上のコントラストが得られた。

このときの記録ビットを走査電子顕微鏡で観察した結果、リムの生成はなく、そのビット径は3±0.1μmの非常に安定した大きさの記録ビットが得られた。

#### 実施例2

セルローストリアセテート(コダック社製)の15重量%塩化メチレン溶液中にカーボンブラック(コロムビアカーボン社製)を、該セルローストリアセテートの1/2重量比になるように混入させ約2時間の攪拌の後に、厚さ1.0mmの透明なポリメチルメタクリレート基板上にバーコート塗布し、エタノール溶液中に浸漬してから乾燥

させ、膜厚 $5\mu\text{m}$ の多孔質膜を得た。

次いで、該光吸収層の上にアルミニウム蒸着膜を200Åの厚さに設け多孔質な光記録層を有する光記録媒体を得た。

この光記録層に、実施例1と同様の条件で記録再生を行ったところ、再生信号で0.60以上のコントラストが得られた。

また、記録ビットを走査電子顕微鏡で観察したところ、リムの生成はなく、そのビット径は $3.0\pm 0.2\mu\text{m}$ の非常に安定した大きさの記録ビットが得られた。

#### 実施例3

ポリビニルアセテート（分子量1400～1600、和光純薬工業（株）製）の10重量%二塩化エチレン溶液中にアゾジカルボンアミドと、Mordant Black 86（商品名Mitsui Chrome Black ME三井東圧化学（株）製）とを各20重量部ずつ添加し、十分攪拌した後0.18 $\mu\text{m}$ 厚の透明ポリエチレンテレフタレート基板上にパーコート塗布し、乾燥膜厚6.5 $\mu\text{m}$ 、空隙率85%の多孔質な光吸収層を得た。

次いで、該光吸収層の上に厚さ90Åの銅被膜を化学メッキにより被膜して光反射層を設け、多孔質な光記録層を有する光記録媒体を得た。

この光記録層に実施例1と同様の条件で記録再生を行ったところ再生信号で0.5以上のコントラストが得られた。

\* また記録ビットを走査電子顕微鏡で観察したところリムの生成は見られず、そのビット系は $3.0\pm 0.3\mu\text{m}$ の安定した大きさでまた形状も一様であった。

#### 比較例1

実施例1においてジニトロペンタメチレンテトラミンを使用しない以外全て同一手順、条件を用いて、膜厚4.5 $\mu\text{m}$ の光記録層を有する光記録媒体を得た。

この光記録層に実施例1と同一条件で記録を行ったところ、0.40以上のコントラストが得られた。しかし、ビットの周辺には幅0.1～0.5 $\mu\text{m}$ 程度のリムが見られ、またビット径及び形状にばらつきが認められた。

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の光記録方法及び光記録媒体によれば、記録ビットの形状を常に一定にし、また読み取りの際に、再生信号のエラー率を低減することができる等の利点がある。

#### 【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の光記録媒体の代表的な構成例を示す断面図、第2図は情報の書き込み状態を示す断面図および第3図は従来の光記録媒体の記録ビットの形成状態を示す説明図である。

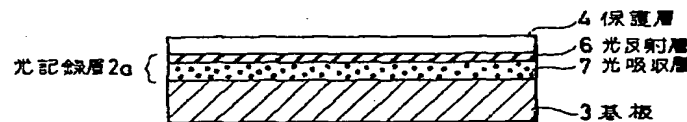
1……レーザー光、2a,2b……光記録層

3……基板、4……保護層

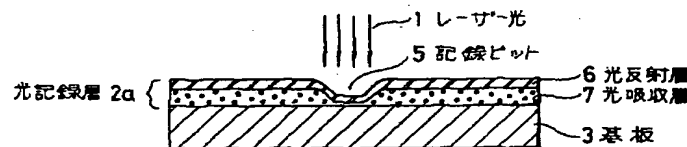
5……記録ビット、6……光反射層

\* 7……光吸収層、8……リム

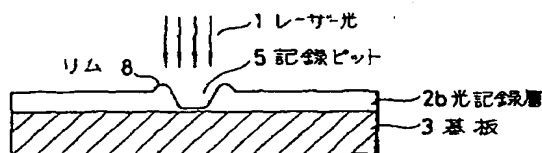
【第1図】



【第2図】



【第3図】



## フロントページの続き

(72)発明者 芳野 斉  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
ヤノン株式会社内  
(72)発明者 五十嵐 幸子  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
ヤノン株式会社内

(72)発明者 加藤 清二郎  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
ヤノン株式会社内

(56)参考文献 特開 昭54-5447(JP, A)  
特開 昭57-150149(JP, A)  
特開 昭57-55540(JP, A)  
特開 昭56-124135(JP, A)  
特開 昭62-33349(JP, A)  
特開 昭61-95991(JP, A)

THIS PAGE BLANK (USPTO)